

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
10 juin 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/048645 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C25D 3/22,
15/02, 5/10, 5/26, 5/48, C23C 28/00Saint-Martin (FR). SLIVIACK, Joseph [FR/FR]; 36, rue
d'Oury, F-57190 Florange (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003377

(74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; Usinor DIR PI, Immeuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense Cedex (FR).

(22) Date de dépôt International :
14 novembre 2003 (14.11.2003)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SD, SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
02/14421 19 novembre 2002 (19.11.2002) FR

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : USINOR [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7, 11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PETIT-JEAN, Jacques [FR/FR]; 7, Impasse du Rhône, F-57100 Thionville (FR). JACQUESON, Eric [FR/FR]; 36, rue Margin, F-57000 Metz (FR). ARNOUX, Claude [FR/FR]; 2, rue de Bourgogne, F-57190 Florange (FR). DURAND, Guy [FR/FR]; 1, allée de Chanteraine, F-57050 Bann

(54) Title: PLAIN OR ZINC-PLATED STEEL PLATE COATED WITH A ZINC OR ZINC ALLOY LAYER COMPRISING A POLYMER, AND METHOD FOR MAKING SAME BY ELECTROPLATING

(54) Titre : TOLE D'ACIER NU OU D'ACIER ZINGUE REVETUE D'UNE COUCHE DE ZINC OU D'ALLIAGE DE ZINC COMPRENANT UN POLYMERIQUE, ET PROCEDE DE FABRICATION PAR ELECTRODEPOSITION

-(CH₂-C(R)(CONH₂))-_n (57) Abstract: The invention concerns a plain or zinc-plated steel plate, additionally coated on at least one of its surfaces with a single zinc or zinc alloy layer containing 0.15 to 1 wt. % of a polymer consisting of 6 to 150 identical or different units of general formula: (CH₂-C(R)(CONH₂))-_n, with R = H or CH₃ and optionally comprising polyallyl units, and a method for making said plates by electroplating in sulphate baths.(57) Abrégé : L'invention concerne une tôle d'acier nu ou d'acier zingué, revêtue en outre sur au moins une de ses faces par une unique couche de zinc ou d'alliage de zinc contenant 0,15 à 1 % en poids d'un polymère d'un polymère constitué de 6 à 150 motifs identiques ou différents, de formule générale : (CH₂-C(R)(CONH₂)) avec R = H ou CH₃, et comprenant éventuellement des motifs polyallyle, et un procédé de fabrication de ces tôles par électrodéposition en bain sulfates.

WO 2004/048645 A1

Tôle d'acier nu ou d'acier zingué revêtue d'une couche de zinc ou d'alliage de zinc comprenant un polymère, et procédé de fabrication par électrodéposition

5

La présente invention concerne une tôle d'acier nu ou d'acier zingué revêtue d'une couche de zinc ou d'alliage de zinc comprenant un polymère, ainsi qu'un 10 procédé de fabrication d'une telle tôle par électrodéposition. Ces tôles sont plus particulièrement destinées à la fabrication d'automobiles.

Dans les zones confinées ou les zones de sertis de la carrosserie d'une automobile, des phénomènes de corrosion accélérée peuvent se produire. Plusieurs stratégies peuvent être mise en œuvre, séparément ou conjointement, 15 par les constructeurs automobiles pour éviter ces phénomènes. L'une d'entre elles consiste à utiliser des tôles d'acier recouvertes d'une couche de zinc, déposée par électrodéposition ou par galvanisation, elle-même recouverte d'une couche de revêtement organique mince, déposée par enduction.

Classiquement, lorsqu'on souhaite revêtir une surface métallique d'un 20 revêtement organique (que ce soit une couche de revêtement organique mince ou une couche de peinture), on opère un traitement de surface préalable, dont le rôle principal est d'assurer l'adhérence du revêtement organique sur la surface métallique. Parmi les traitements de surface les plus courants, on peut citer les traitements de chromatation, les traitements de phosphatation, les traitements à 25 base de silane ou les traitements à base de titane. Le choix du traitement de surface dépend de la nature chimique des revêtements organiques ultérieurs.

Ces traitements sont indispensables si l'on veut que les revêtements ultérieurs adhèrent convenablement, mais leur utilisation pose un certain nombre de problèmes. Ainsi, leur dépôt nécessite de disposer d'une installation spécifique 30 dédiée à la mise en œuvre du traitement, le traitement des effluents générés peut être coûteux comme c'est le cas pour les traitements de phosphatation, et certains des produits mis en œuvre sont éco-toxiques, notamment dans le cas de la chromatation.

Dans le cas particulier des traitements à base de titane, il est en outre nécessaire d'assurer une parfaite maîtrise du poids de couche déposé, car la fourchette de poids de couche conduisant à des caractéristiques satisfaisantes est étroite.

5 Les traitements à base de silane sont, quant à eux, relativement fragiles et risquent notamment d'être dégradés par les solutions de dégraissage et de phosphatation utilisées par les constructeurs automobiles, avant le dépôt par cataphorèse de la première couche de peinture.

10 L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur en mettant à disposition une tôle revêtue permettant d'obtenir une adhérence ultérieure directe de revêtements organiques en couche mince, sans nuisances pour l'environnement, avec une productivité améliorée.

15 A cet effet, un premier objet de l'invention est constitué par une tôle d'acier nu ou d'acier zingué, caractérisée en ce qu'elle est en outre revêtue sur au moins une de ses faces par une unique couche de zinc ou d'alliage de zinc contenant 0,15 à 1% en poids d'un polymère constitué de 6 à 150 motifs identiques ou différents, de préférence d'au plus 80 motifs identiques ou différents, et avantageusement 20 à 30 motifs identiques ou différents, de formule générale :



20 avec R = H ou CH_3 ,

et comprenant éventuellement des motifs polyallyle.

Dans un premier mode de réalisation préféré, la tôle selon l'invention comprend successivement :

- une couche d'acier, puis
- 25 – une couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant ledit polymère, puis
- une couche à base de résine époxy, pouvant éventuellement être additionnée de résine polyuréthane et comportant éventuellement des particules électroconductrices, comme par exemple des particules de zinc
- 30 et/ou des phosphures de fer.

Dans ce mode de réalisation, la tôle peut également comprendre en outre une couche de zinc intercalée entre la couche d'acier et la couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant le polymère.

Dans un autre mode de réalisation préféré, la tôle selon l'invention 5 comprend successivement :

- une couche d'acier, puis
- une couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant ledit polymère, puis
- une couche à base de polyuréthane comportant éventuellement des 10 particules électroconductrices, comme par exemple des particules de zinc et/ou des phosphures de fer.

Dans ce mode de réalisation, elle peut également comprendre en outre une couche de zinc intercalée entre la couche d'acier et la couche unique de zinc ou 15 d'alliage de zinc contenant le polymère.

La tôle selon l'invention telle qu'elle vient d'être définie dans ses différents modes de réalisation peut, en outre, être telle que la couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant le polymère est à son tour recouverte d'une couche de 20 revêtement organique, choisi dans le groupe formé par les polyuréthanes, les résines époxy, les polyesters, et leurs mélanges, ledit revêtement organique pouvant en outre comporter des particules électro-conductrices.

La teneur en polymère de sa couche de revêtement est comprise entre 0,15 et 1% en poids, de préférence comprise entre 0,15 et 0,60% en poids.

25

Un second objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'une tôle selon l'invention, dans lequel on fait défiler une tôle d'acier nu ou d'acier zingué dans un bain d'électrodéposition comprenant du sulfate de zinc, au moins un sel support, 0,8 à 1,2 g/l d'un polymère constitué de 6 à 150 motifs identiques 30 ou différents, et de préférence d'au plus 80 motifs identiques ou différents, de formule générale $-(CH_2-C(R)(CONH_2))-$ avec R = H ou CH₃, et comprenant éventuellement des motifs polyallyle, ledit bain présentant un pH compris entre 0 et

3, et on fait passer un courant électrique d'électrodéposition entre ladite tôle et au moins une anode disposée dans ledit bain, à une densité moyenne de courant comprise entre 60 et 160 A/dm² et sensiblement constante.

5 Le procédé selon l'invention peut en outre présenter les caractéristiques suivantes, seules ou en combinaison :

- la concentration en polymère dans le bain est comprise entre 0,9 et 1,1 g/l,
- on fait défiler la tôle d'acier nu ou d'acier zingué dans le bain d'électrodéposition à une vitesse comprise entre 50 et 150 m/min,
- 10 - la concentration en ion Zn⁺⁺ du bain d'électrodéposition est comprise entre 40 et 100 g/l,
- la température du bain d'électrodéposition est comprise entre 30 et 70°C,
- la densité moyenne du courant est inférieure à 120 A/dm².

15 L'invention consiste à déposer un revêtement de zinc sur une tôle d'acier nu ou zingué, ledit revêtement de zinc incorporant une molécule organique particulière, en surface et/ou dans la masse du revêtement de zinc.

La tôle ainsi revêtue présente d'excellentes caractéristiques d'adhérence pour un revêtement organique ultérieur, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un 20 pré-traitement toxique pour l'environnement.

D'un point de vue pratique, le revêtement composite (zinc/polymère organique) peut être déposé par tout procédé adapté. En particulier, la molécule organique peut être additionnée dans un bain d'électrodéposition avant l'opération d'électrodéposition proprement dite. Le dépôt du revêtement s'opère ensuite dans 25 les conditions classiques d'électrodéposition d'un revêtement métallique. La molécule organique présente dans le bain s'incorpore dans la masse et/ou en surface du revêtement métallique, ce qui conduit à l'obtention d'un revêtement composite (zinc + molécule organique). Cependant, les inventeurs ont mis en évidence que lorsque la concentration en polymère dans le bain 30 d'électrodéposition est insuffisante, c'est à dire inférieure à 0,8 g/l, l'incorporation du polymère dans le revêtement composite est insuffisante. Au-delà de 1,2 g/l de polymère, l'aspect de surface du revêtement composite (zinc/polymère) est dégradé. La concentration en polymère dans le bain est de préférence comprise

entre 0,9 et 1,1 g/l. Le revêtement peut être déposé sur une seule face, ou bien sur les deux faces de la tôle d'acier.

Le bain d'électrodéposition pouvant être utilisé pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention est à base de sulfates et comprend, notamment, du sulfate de zinc, et au moins un sel support, ainsi que la molécule organique selon l'invention.

On peut régler son pH, si nécessaire, par l'ajout d'acides appropriés. On a vu que le pH doit être compris entre 0 et 3. En effet, au-delà d'un pH 3, le dépôt du revêtement composite (zinc/polymère) est impossible, car la conductivité du bain électrolytique est insuffisante. Les inventeurs ont mis en évidence que le dépôt du revêtement composite (zinc/polymère) sur le substrat ne débute qu'à partir d'une densité moyenne de courant supérieure à 60 A/dm^2 . Cependant, pour éviter que l'adhérence du revêtement composite avec le revêtement organique ultérieur soit dégradée, la densité de courant doit rester inférieure à 160 A/dm^2 , car à partir de 160 A/dm^2 on atteint les limites de brûlure du revêtement composite (zinc/polymère), ce qui se traduit par un aspect sombre et dendritique du revêtement. Elle est de préférence inférieure à 120 A/dm^2 , car les inventeurs ont mis en évidence qu'à partir de cette valeur, l'adhérence du revêtement organique commence à se dégrader, et pour éviter cette dégradation, il est également nécessaire d'augmenter simultanément la vitesse de la tôle d'acier dans le bain d'électrodéposition.

Lorsque la vitesse de défilement de la tôle d'acier est supérieure à 150 m/min, le dépôt du revêtement composite (zinc/polymère) devient insuffisant pour que l'adhérence du revêtement organique ultérieur soit suffisante. Si la vitesse de défilement est inférieure à 50 m/min, l'adhérence du revêtement organique est insuffisante, car on diminue la densité de courant seuil à partir de laquelle les brûlures du revêtement composite commencent à se produire.

La concentration en ion Zn^{2+} du bain d'électrodéposition doit être inférieure à 100 g/l, car les inventeurs ont mis en évidence qu'au-delà de 100 g/l l'adhérence du revêtement organique est insuffisante. Elle doit être supérieure à 40 g/l pour éviter les problèmes de brûlure du revêtement composite.

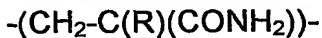
La température du bain est comprise entre 30 et 70°C, en effet il n'est pas concevable, dans l'industrie, de travailler à des températures supérieures à 70°C

lorsque cela n'est pas nécessaire. En outre, en dessous de 30°C, la conductivité du bain devient insuffisante pour que le dépôt du revêtement composite sur la tôle se fasse correctement.

Dans un autre mode de réalisation, il est également possible de déposer un revêtement bicouche (zinc) / (zinc + molécule organique), toujours par électrodéposition. Dans ce cas, il est nécessaire de disposer de deux bains d'électrodéposition différents : un bain d'électrozingage standard et un bain d'électrozingage dans lequel est additionnée la molécule organique. Le bain de zinc pur est alors utilisé sur les premières cellules de la ligne afin de déposer une première couche de zinc, tandis que le bain enrichi en molécule organique est utilisé sur les cellules de fin de ligne afin de déposer une deuxième couche de zinc-molécule organique.

Sans vouloir être tenu par une théorie, les présents inventeurs pensent que les fonctions organiques présentes en surface du revêtement de zinc pourraient être utilisées comme base d'accrochage du revêtement organique, assurant ainsi son adhérence sur le revêtement métallique en l'absence de tout traitement de surface préalable.

Les molécules utilisées dans le cadre de la présente invention sont des polymères constitués de 6 à 150 motifs identiques ou différents, de préférence d'au plus 80 motifs identiques ou différents, et avantageusement de 20 à 30 motifs identiques ou différents, de formule générale :



avec R = H ou CH₃,

et comprenant éventuellement des motifs polyallyle.

On préfère plus particulièrement les polymères tels que les polyacrylamides ou les polyméthacrylamides, mais aussi les copolymères polyacrylamide / polyallyle.

Les exemples de réalisation qui vont être décrits illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1

On prépare un bain d'électrodéposition ayant la composition suivante :

-	ZnSO ₄ , 7 H ₂ O :	287,5 g/l,
	soit 65 g/l de Zn ²⁺	
-	H ₂ SO ₄ :	85 g/l
5	- polyacrylamide, noté M4, en solution aqueuse à 50 % massique :	1 g/l
	de la solution aqueuse (M4 : polyacrylamide dont le groupe R est H, de	
	masse moléculaire 1500 g, comprenant environ 25 motifs).	

Le pH du bain est voisin de 0 et sa température du bain est maintenue entre
10 40 et 60°C.

Une plaque d'acier est déposée sur une cathode. La cathode est disposée
face à une anode insoluble. On fait circuler le sel support, préparé préalablement,
dans l'intervalle entre la cathode et l'anode à des vitesses avoisinant les 100 m/min
(la largeur de l'intervalle entre la cathode et l'anode est de 10 mm). On fait alors
15 passer un courant électrique d'environ 100 A/dm² jusqu'à ce que l'on obtienne un
revêtement d'épaisseur 7,5 µm. Le dépôt composite de Zn-M4 ainsi obtenu
présente un aspect parfaitement homogène.

A l'aide d'un outil d'enduction de type roll-coat, on applique sur la face
revêtue de Zn-M4 une couche organique à base de résine polyurétane comprenant
20 des phosphures de fer, du type Granocoat LC de la société Henkel. La couche a
une épaisseur comprise entre 6 et 8 µm. La tôle A ainsi revêtue est conforme à
l'invention.

A titre de comparaison, on prépare également deux tôles d'acier revêtues
25 selon l'art antérieur :

- une tôle d'acier B recouverte d'une couche de 7,5 µm de zinc pur, puis
directement d'une couche de Granocoat LC,
- une tôle d'acier C recouverte d'une couche de 7,5 µm de zinc pur, puis d'un
traitement de surface de conversion obtenu à partir d'une solution de
30 Granodine 1456 commercialisée par Henkel (à base de titane), puis d'une
couche de Granocoat LC.

Les revêtements de zinc pur ont été élaborés dans les conditions de l'art antérieur (sans M4 dans le bain). La Granodine 1456 est appliquée à l'aide d'un outil d'enduction de type roll-coat et avec un poids de couche déposé compris dans la fourchette préconisée par le fournisseur (i.e. 8-12 mg/m² de titane déposé).

5

On réalise ensuite un test d'adhérence du revêtement organique Granocoat LC sur les trois substrats métalliques en respectant le mode opératoire suivant :

- on réalise deux emboutis Erichsen de profondeur 8 mm en déformant à partir 10 de la face non revêtue,
- on applique un scotch normalisé 3M sur un des deux emboutis, côté face revêtue,
- on arrache le scotch et on note l'arrachement du revêtement organique selon la 15 notation suivante :
 - 0 aucun arrachement
 - 5 arrachement total,
- on plonge ensuite la tôle ainsi déformée dans les bains classiques de dégraissage et de phosphatation utilisés par les constructeurs automobiles,
- on applique un scotch normalisé 3M sur le deuxième embouti, toujours côté 20 face revêtue,
- on arrache le scotch et on note l'arrachement du revêtement organique selon la même notation.

On obtient donc deux notes pour l'adhérence du revêtement organique : 25 l'une avant passage dans les bains de dégraissage et de phosphatation et l'autre après passage dans ces bains.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Adhérence avant dégraissage et phosphatation	Adhérence après dégraissage et phosphatation

Tôle A selon l'invention	0	0
Tôle B comparative	5	5
Tôle C comparative	0	0

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'adhérence du revêtement organique appliqué en direct sur un revêtement Zn/M4 est excellente et se situe au même niveau de performance que celle de la modalité zinc + Pré-traitement + revêtement 5 organique.

Mais, l'application en direct du revêtement organique sur un substrat de zinc pur selon l'art antérieur conduit à des résultats rédhibitoires en terme d'adhérence.

Exemple 2

10

On fabrique une tôle d'acier revêtue d'une couche de Zn/M4 obtenue dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'essai réalisé dans l'exemple 1.

A l'aide d'un outil d'enduction de type roll-coat, on applique sur la face revêtue de Zn-M4 une couche à base de résine époxy contenant des micro-billes 15 de zinc, de type Bonazinc 3005 (commercialisé par PPG). La couche a une épaisseur comprise entre 5 et 6 µm. La tôle D ainsi revêtue est conforme à l'invention.

A titre de comparaison, on prépare également deux tôles d'acier revêtues selon l'art antérieur :

20 - une tôle d'acier E recouverte d'une couche de 7,5 µm de zinc pur, puis directement d'une couche de Bonazinc 3005,

- une tôle d'acier F recouverte d'une couche de 7,5 µm de zinc pur, puis d'une couche de prétraitement à base de silane, de type Nupal (commercialisé par PPG), puis d'une couche de Bonazinc 3005.

25

Les revêtements de zinc pur ont été élaborés dans les conditions de l'art antérieur (sans M4 dans le bain). Le Nupal est appliqué à l'aide d'un outil

d'enduction de type roll-coat et avec un poids de couche déposé compris dans la fourchette préconisée par le fournisseur (i.e. 80-120 mg/m² d'extrait sec).

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau suivant :

5

	Adhérence avant dégraissage et phosphatation	Adhérence après dégraissage et phosphatation
Tôle D selon l'invention	0	0
Tôle E comparative	5	5
Tôle F comparative	0	0

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'adhérence du revêtement organique de type résine époxy, appliqué en direct sur un revêtement Zn/M4 est excellente et se situe au même niveau de performance que celle de la modalité zinc + Pré-traitement à base de silane + résine époxy.

10 Pré-traitement à base de silane + résine époxy.

Mais, l'application en direct du revêtement organique sur un substrat de zinc pur selon l'art antérieur conduit là-aussi à des résultats rédhibitoires en terme d'adhérence.

15 Exemple 3

On fabrique différentes tôles d'acier (G à U) revêtues d'une couche de zinc/polyacrylamide obtenues par électrodepositio[n] dans un bain d'électrodepositio[n] comprenant du sulfate de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$), de l'acide sulfurique (H_2SO_4), et un polyacrylamide (PAC) dont le groupe R est H, de masse moléculaire M.M. variable, en solution aqueuse à 50 % massique, dans les conditions de concentration (g/l), de pH, de température T, de vitesse V du sel support, et de densité de courant D.C. qui sont décrites dans le tableau suivant :

	ZnSO ₄ , 7 H ₂ O	H ₂ SO ₄	pH	PAC	M.M.	Vitesse	D.C.	T
	(g/l)			(g/l)	(g)	m/min	A/dm ²	°C

	(g/l)							
Tôle G	373,6	20	1	<u>0,2</u>	1500	100	100	60
Tôle H	373,6	20	1	<u>0,5</u>	1500	100	100	60
Tôle I	373,6	20	1	1	1500	100	100	30
Tôle J	373,6	20	1	1	1500	150	100	30
Tôle K	373,6	20	1	1	1500	100	100	60
Tôle L	373,6	20	1	1	1500	<u>30</u>	100	60
Tôle M	373,6	20	1	1	1500	150	100	60
Tôle N	373,6	20	1	1	1500	100	60	60
Tôle O	373,6	20	1	1	1500	100	120	60
Tôle P	373,6	20	1	1	1500	100	140	60
Tôle Q	527,5	20	1	1	1500	100	100	60
Tôle R	373,6	0,2	3	1	1500	100	100	60
Tôle S	373,6	2,2	2	1	1500	100	100	60
Tôle T	373,6	2,2	2	1	1500	100	60	60
Tôle U	373,6	20	1	<u>0,15</u>	<u>10000</u>	100	100	60

Lorsque les concentrations respectives en $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont de 373,6 g/l et de 527,5 g/l, les concentrations en Zn^{2+} sont respectivement de 85 g/l et de 119 g/l. Un polyacrylamide de masse moléculaire 10000 g comprend environ 166 motifs.

5 A cet effet, une plaque d'acier est déposée sur une cathode. La cathode est disposée face à une anode insoluble. On fait circuler le sel support, préparé préalablement, dans l'intervalle entre la cathode et l'anode à la vitesse V (la largeur de l'intervalle entre la cathode et l'anode est de 10 mm). On fait alors passer un courant électrique avec une densité de courant DC jusqu'à ce qu'on obtienne un revêtement de 7,5 μm d'épaisseur. Le dépôt de zinc-polyacrylamide ainsi obtenu 10 présente un aspect parfaitement homogène.

Les valeurs des paramètres en dehors de l'invention ont été soulignées.

A l'aide d'un outil d'enduction de type roll-coat, on applique sur la face revêtue de Zn-polyacrylamide une couche comprenant une résine à base d'époxy 15 et de polyuréthane contenant des billes de zinc, de type Granocoat ZE (commercialisé par Henkel).

A titre de comparaison, on prépare également deux tôles d'acier revêtues selon l'art antérieur :

- une tôle d'acier V recouverte d'une couche de 7,5 µm de zinc pur, puis directement une d'une couche de Granocoat ZE,
- 5 - une tôle d'acier W recouverte d'une couche de 7,5 µm de zinc pur, puis d'un traitement de conversion obtenu à partir d'une solution Granodine 1457 commercialisée par Henkel (à base de titane), puis d'une couche de Granocoat ZE d'une épaisseur de 4 µm.

Les revêtements de zinc pur ont été élaborés dans les conditions de l'art 10 antérieur (sans polyacrylamide dans le bain). La Granodine 1457 est appliquée à l'aide d'un outil de type roll-coat et avec un poids de couche déposé compris dans la fourchette préconisée par le fournisseur (soit 8 mg/m² de titane).

On réalise ensuite un test d'adhérence du revêtement organique Granocoat ZE sur les dix-sept tôles d'acier en respectant le mode opératoire décrit dans 15 l'essai réalisé dans l'exemple 1.

L'arrachement du revêtement organique est coté selon la notation suivante :

- 0 aucun arrachement
- 1 très peu d'arrachement
- 2 peu d'arrachement
- 20 3 arrachement moyen : limite tout juste acceptable
- 4 arrachement important
- 5 arrachement total.

Les résultats des essais d'adhérence sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Adhérence avant dégraissage et phosphatation	Adhérence après dégraissage et phosphatation
Tôle G comparative	0	5
Tôle H comparative	0	5
Tôle I selon l'invention	0	1
Tôle J selon l'invention	0	1
Tôle K selon l'invention	0	2

Tôle L comparative	0	5
Tôle M selon l'invention	0	0
Tôle N selon l'invention	0	0
Tôle O selon l'invention	0	2
Tôle P selon l'invention	0	2
Tôle Q selon l'invention	0	3
Tôle R selon l'invention	0	1
Tôle S selon l'invention	0	1
Tôle T selon l'invention	0	3
Tôle U comparative	0	4
Tôle V comparative	0	4
Tôle W comparative	0	0

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'adhérence du revêtement organique de type résine à base d'époxy et de polyuréthane, appliqué en direct sur un revêtement composite (zinc/polymère) se situe au même niveau de performance 5 que celle de la modalité zinc + pré-traitement à base de titane + résine à base d'époxy et de polyuréthane, sous réserve que :

- La concentration en polyacrylamide soit comprise entre 0,8 et 1,2 g/l, et de préférence entre 0,9 et 1,1 g/l. En effet, lorsque la concentration en polyacrylamide est de 0,2 ou 0,5 g/l (tôles G et H), celle-ci est insuffisante pour 10 obtenir une bonne adhérence du revêtement organique.
- Conformément à l'invention, le nombre de motifs compris dans le polyacrylamide ne dépasse pas 150. En effet, lorsqu'on utilise un polyacrylamide de formule générale conforme à l'invention mais comprenant environ 166 motifs (tôle U), l'adhérence du revêtement organique est 15 insuffisante. La concentration en PAC de masse moléculaire de 10000 g a été fortement réduite, car les inventeurs ont constaté que lorsque sa concentration est de 1 g/l, alors l'aspect de surface du revêtement composite est fortement dégradé, ce qui est inacceptable. Ainsi lorsque la longueur des chaînes du polyacrylamide augmente, et en particulier à partir de 150 motifs, soit on 20 défavorise l'aspect de surface du revêtement (zinc/polyacrylamide) en

maintenant la concentration du polymère dans le bain électrolytique à environ 1 g/l conformément à l'invention, soit on obtient une adhérence du revêtement organique insuffisante en diminuant la concentration du polymère dans le bain électrolytique.

5 - Lorsque la densité de courant est comprise entre 120 et 160 A/dm², on ajuste la vitesse en l'augmentant, de manière à éviter les phénomènes de brûlure du revêtement composite (zinc+polymère). De la même façon, lorsque la vitesse de la tôle diminue (ou encore la vitesse de l'électrolyte selon les essais conformes à l'invention), il faut également veiller à diminuer la densité de courant pour éviter les phénomènes de brûlure du revêtement composite (zinc/polymère).

10

REVENDICATIONS

1. Tôle d'acier nu ou d'acier zingué, caractérisée en ce qu'elle est en outre revêtue sur au moins une de ses faces par une unique couche de zinc ou d'alliage de zinc contenant 0,15 à 1% en poids d'un polymère constitué de 6 à 150 motifs identiques ou différents, de formule générale :

-(CH₂-C(R)(CONH₂))-
avec R = H ou CH₃,

10 et comprenant éventuellement des motifs polyallyle.
2. Tôle selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche contient de 0,15 à 0,60% en poids dudit polymère.
- 15 3. Tôle selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant ledit polymère est à son tour recouverte d'une couche de revêtement organique choisi dans le groupe formé par les polyuréthanes, les résines époxy, les polyesters et leurs mélanges, ledit revêtement organique pouvant en outre comporter des particules électro-conductrices.
- 20 4. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend successivement :
 - une couche d'acier, puis
 - une couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant ledit polymère, puis
 - une couche à base de résine époxy, pouvant éventuellement être additionnée de résine polyuréthane et comportant éventuellement des particules électroconductrices.

5. Tôle selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite tôle comprend en outre une couche de zinc intercalée entre ladite couche d'acier et ladite couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant ledit polymère.
- 5 6. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend successivement :
 - une couche d'acier, puis
 - une couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant ledit polymère, puis
 - 10 – une couche à base de polyuréthane comportant éventuellement des particules électroconductrices.
7. Tôle selon la revendication 6, caractérisée en ce que ladite tôle comprend en outre une couche de zinc intercalée entre ladite couche d'acier et ladite couche unique de zinc ou d'alliage de zinc contenant ledit polymère.
- 15 8. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ledit polymère est constitué d'au plus 80 motifs identiques ou différents.
- 20 9. Tôle selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit polymère est constitué de 20 à 30 motifs identiques ou différents.
10. Procédé de fabrication d'une tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on fait défiler une tôle d'acier nu ou d'acier zingué dans un bain d'électrodéposition comprenant du sulfate de zinc, au moins un sel support, 0,8 à 1,2 g/l d'un polymère constitué de 6 à 150 motifs identiques ou différents, de formule générale $-(CH_2-C(R)(CONH_2))-$ avec R = H ou CH₃, et comprenant éventuellement des motifs polyallyle, ledit bain présentant un pH compris entre 0 et 3, et on fait passer un courant électrique d'électrodéposition entre ladite tôle et au moins une anode disposée dans ledit bain, à une densité moyenne de courant comprise entre 60 et 160 A/dm² et sensiblement constante.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la concentration en polymère dans le bain d'électrodéposition est comprise entre 0,9 et 1,1 g/l.
- 5 12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'on fait défiler ladite tôle d'acier nu ou d'acier zingué dans le bain d'électrodéposition à une vitesse comprise entre 50 et 150 m/min.
- 10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la concentration en ion Zn^{++} est comprise entre 40 et 100 g/l.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la température du bain d'électrodéposition est comprise entre 30 et 70°C.
- 15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que la densité moyenne de courant est inférieure à 120 A/dm².

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7	C25D3/22	C25D15/02	C25D5/10	C25D5/26	C25D5/48
	C23C28/00				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 310 (C-0736), 4 July 1990 (1990-07-04) -& JP 02 104689 A (KOBE STEEL LTD), 17 April 1990 (1990-04-17)	1,2,10, 11
A	abstract ---	3,12-15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 497 (C-0774), 30 October 1990 (1990-10-30) -& JP 02 205699 A (KOBE STEEL LTD), 15 August 1990 (1990-08-15)	1,10
A	abstract ---	3,5,7
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

10 March 2004

Date of mailing of the International search report

19/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03377

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 318 (C-381), 29 October 1986 (1986-10-29) -& JP 61 127891 A (NIPPON STEEL CORP), 16 June 1986 (1986-06-16)	1,10, 12-15
A	abstract ---	8,9
X	FR 1 380 297 A (YAWATA IRON & STEEL CO) 27 November 1964 (1964-11-27)	1,10, 13-15
A	page 2, column 1, paragraph 8 examples 3,6 ---	3
Y	US 4 425 198 A (MARTIN SYLVIA) 10 January 1984 (1984-01-10)	1,8-11, 13,14
A	column 1, paragraph 1 column 4, line 5-12 examples claims 1-3,6 ---	12
Y	EP 0 259 657 A (NIPPON STEEL CORP) 16 March 1988 (1988-03-16) page 4, line 31-34 page 5, line 39-47 examples 2,3,8 page 2, line 49-53 ---	1,8-11, 13,14
X	GB 1 569 287 A (TOYO KOHAN CO LTD) 11 June 1980 (1980-06-11) example 2 ---	1,3,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 045 (C-048), 25 March 1981 (1981-03-25) -& JP 56 000293 A (TOYO KOHAN CO LTD), 6 January 1981 (1981-01-06) abstract ---	1,10,13
A	EP 0 472 204 A (KOBE STEEL LTD) 26 February 1992 (1992-02-26) page 4, line 34-40,49-53 page 6, line 14-21 examples 7,11,16,21,22; table claims ---	1,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 318 (C-381), 29 October 1986 (1986-10-29) -& JP 61 127887 A (KAWASAKI STEEL CORP; OTHERS: 01), 16 June 1986 (1986-06-16) abstract ---	1,10

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03377

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 330 850 A (SUZUKI NOBUKAZU ET AL) 19 July 1994 (1994-07-19) column 3, line 30 -column 4, line 15 column 5, line 55-62 -----	3-7
A	EP 0 355 272 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB); FORD MOTOR CO) 28 February 1990 (1990-02-28) example claims 1,6,9 -----	3,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/03377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 02104689	A	17-04-1990	NONE		
JP 02205699	A	15-08-1990	NONE		
JP 61127891	A	16-06-1986	JP	1036559 B	01-08-1989
			JP	1551789 C	23-03-1990
FR 1380297	A	27-11-1964	DE	1521100 A1	10-07-1969
			GB	1057653 A	08-02-1967
US 4425198	A	10-01-1984	AU	530923 B2	04-08-1983
			AU	8410282 A	13-01-1983
			BE	893534 A1	16-12-1982
			BR	8203501 A	07-06-1983
			CA	1213555 A1	04-11-1986
			DE	3221256 A1	10-03-1983
			ES	8307933 A1	01-11-1983
			FR	2507632 A1	17-12-1982
			GB	2100752 A , B	06-01-1983
			IT	1210689 B	20-09-1989
			JP	1513044 C	24-08-1989
			JP	58001082 A	06-01-1983
			JP	63058230 B	15-11-1988
			MX	156928 A	17-10-1988
			NL	8202441 A	17-01-1983
			SE	8203232 A	17-12-1982
			ZA	8203778 A	25-05-1983
EP 0259657	A	16-03-1988	JP	1670947 C	12-06-1992
			JP	3040116 B	17-06-1991
			JP	63050499 A	03-03-1988
			JP	1692312 C	27-08-1992
			JP	3059996 B	12-09-1991
			JP	63065086 A	23-03-1988
			JP	1670953 C	12-06-1992
			JP	3040117 B	17-06-1991
			JP	63153295 A	25-06-1988
			DE	3784416 D1	08-04-1993
			DE	3784416 T2	23-09-1993
			EP	0259657 A1	16-03-1988
			ES	2053484 T3	01-08-1994
			US	4861441 A	29-08-1989
			US	5011744 A	30-04-1991
GB 1569287	A	11-06-1980	JP	1257637 C	29-03-1985
			JP	52056022 A	09-05-1977
			JP	59028639 B	14-07-1984
			AU	509166 B2	24-04-1980
			AU	1913676 A	04-05-1978
			CA	1116548 A1	19-01-1982
			DE	2650611 A1	12-05-1977
			FR	2330780 A1	03-06-1977
			IT	1070067 B	25-03-1985
JP 56000293	A	06-01-1981	NONE		
EP 0472204	A	26-02-1992	JP	2866168 B2	08-03-1999
			JP	4103790 A	06-04-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/03377

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0472204	A		JP 2866169 B2 JP 4103791 A CA 2049736 A1 DE 69118995 D1 DE 69118995 T2 EP 0472204 A2 US 5169726 A	08-03-1999 06-04-1992 23-02-1992 30-05-1996 07-11-1996 26-02-1992 08-12-1992
JP 61127887	A	16-06-1986	JP 1821797 C JP 5033318 B	10-02-1994 19-05-1993
US 5330850	A	19-07-1994	JP 4002783 A JP 4074872 A JP 4078529 A JP 4099291 A DE 69109928 D1 DE 69109928 T2 EP 0453374 A2	07-01-1992 10-03-1992 12-03-1992 31-03-1992 29-06-1995 08-02-1996 23-10-1991
EP 0355272	A	28-02-1990	DE 3828888 A1 DE 58900985 D1 EP 0355272 A1 ES 2029545 T3	08-03-1990 23-04-1992 28-02-1990 16-08-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03377

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		CIB 7 C25D3/22	C25D15/02	C25D5/10	C25D5/26	C25D5/48
		C23C28/00				

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C25D C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 310 (C-0736), 4 juillet 1990 (1990-07-04) -& JP 02 104689 A (KOBE STEEL LTD), 17 avril 1990 (1990-04-17)	1, 2, 10, 11
A	abrégé ---	3, 12-15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 497 (C-0774), 30 octobre 1990 (1990-10-30) -& JP 02 205699 A (KOBE STEEL LTD), 15 août 1990 (1990-08-15)	1, 10
A	abrégé ---	3, 5, 7 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zech, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03377

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 318 (C-381), 29 octobre 1986 (1986-10-29) -& JP 61 127891 A (NIPPON STEEL CORP), 16 juin 1986 (1986-06-16)	1,10, 12-15
A	abrégé	8,9
X	FR 1 380 297 A (YAWATA IRON & STEEL CO) 27 novembre 1964 (1964-11-27)	1,10, 13-15
A	page 2, colonne 1, alinéa 8 exemples 3,6	3
Y	US 4 425 198 A (MARTIN SYLVIA) 10 janvier 1984 (1984-01-10)	1,8-11, 13,14
A	colonne 1, alinéa 1 colonne 4, ligne 5-12 exemples revendications 1-3,6	12
Y	EP 0 259 657 A (NIPPON STEEL CORP) 16 mars 1988 (1988-03-16) page 4, ligne 31-34 page 5, ligne 39-47 exemples 2,3,8 page 2, ligne 49-53	1,8-11, 13,14
X	GB 1 569 287 A (TOYO KOHAN CO LTD) 11 juin 1980 (1980-06-11) exemple 2	1,3,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 045 (C-048), 25 mars 1981 (1981-03-25) -& JP 56 000293 A (TOYO KOHAN CO LTD), 6 janvier 1981 (1981-01-06) abrégé	1,10,13
A	EP 0 472 204 A (KOBE STEEL LTD) 26 février 1992 (1992-02-26) page 4, ligne 34-40,49-53 page 6, ligne 14-21 exemples 7,11,16,21,22; tableau revendications	1,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 318 (C-381), 29 octobre 1986 (1986-10-29) -& JP 61 127887 A (KAWASAKI STEEL CORP; OTHERS: 01), 16 juin 1986 (1986-06-16) abrégé	1,10

	-/-	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03377

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 330 850 A (SUZUKI NOBUKAZU ET AL) 19 juillet 1994 (1994-07-19) colonne 3, ligne 30 -colonne 4, ligne 15 colonne 5, ligne 55-62 ---	3-7
A	EP 0 355 272 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB); FORD MOTOR CO) 28 février 1990 (1990-02-28) exemple revendications 1,6,9 -----	3,4

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/03377

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 02104689	A	17-04-1990	AUCUN		
JP 02205699	A	15-08-1990	AUCUN		
JP 61127891	A	16-06-1986	JP 1036559 B JP 1551789 C		01-08-1989 23-03-1990
FR 1380297	A	27-11-1964	DE 1521100 A1 GB 1057653 A		10-07-1969 08-02-1967
US 4425198	A	10-01-1984	AU 530923 B2 AU 8410282 A BE 893534 A1 BR 8203501 A CA 1213555 A1 DE 3221256 A1 ES 8307933 A1 FR 2507632 A1 GB 2100752 A ,B IT 1210689 B JP 1513044 C JP 58001082 A JP 63058230 B MX 156928 A NL 8202441 A SE 8203232 A ZA 8203778 A		04-08-1983 13-01-1983 16-12-1982 07-06-1983 04-11-1986 10-03-1983 01-11-1983 17-12-1982 06-01-1983 20-09-1989 24-08-1989 06-01-1983 15-11-1988 17-10-1988 17-01-1983 17-12-1982 25-05-1983
EP 0259657	A	16-03-1988	JP 1670947 C JP 3040116 B JP 63050499 A JP 1692312 C JP 3059996 B JP 63065086 A JP 1670953 C JP 3040117 B JP 63153295 A DE 3784416 D1 DE 3784416 T2 EP 0259657 A1 ES 2053484 T3 US 4861441 A US 5011744 A		12-06-1992 17-06-1991 03-03-1988 27-08-1992 12-09-1991 23-03-1988 12-06-1992 17-06-1991 25-06-1988 08-04-1993 23-09-1993 16-03-1988 01-08-1994 29-08-1989 30-04-1991
GB 1569287	A	11-06-1980	JP 1257637 C JP 52056022 A JP 59028639 B AU 509166 B2 AU 1913676 A CA 1116548 A1 DE 2650611 A1 FR 2330780 A1 IT 1070067 B		29-03-1985 09-05-1977 14-07-1984 24-04-1980 04-05-1978 19-01-1982 12-05-1977 03-06-1977 25-03-1985
JP 56000293	A	06-01-1981	AUCUN		
EP 0472204	A	26-02-1992	JP 2866168 B2 JP 4103790 A		08-03-1999 06-04-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/03377

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0472204	A	JP	2866169 B2	08-03-1999
		JP	4103791 A	06-04-1992
		CA	2049736 A1	23-02-1992
		DE	69118995 D1	30-05-1996
		DE	69118995 T2	07-11-1996
		EP	0472204 A2	26-02-1992
		US	5169726 A	08-12-1992
JP 61127887	A 16-06-1986	JP	1821797 C	10-02-1994
		JP	5033318 B	19-05-1993
US 5330850	A 19-07-1994	JP	4002783 A	07-01-1992
		JP	4074872 A	10-03-1992
		JP	4078529 A	12-03-1992
		JP	4099291 A	31-03-1992
		DE	69109928 D1	29-06-1995
		DE	69109928 T2	08-02-1996
		EP	0453374 A2	23-10-1991
EP 0355272	A 28-02-1990	DE	3828888 A1	08-03-1990
		DE	58900985 D1	23-04-1992
		EP	0355272 A1	28-02-1990
		ES	2029545 T3	16-08-1992